

铜锌尾矿综合利用试验研究

李黎婷,熊明

(厦门紫金矿冶技术有限公司,福建 厦门 361101)

摘要:针对铜锌尾矿的性质特点,采用浮选富集-氧化焙烧制酸-酸浸除杂-还原焙烧的综合工艺,通过非硫酸方法浮选出优质的硫铁精矿,硫铁精矿氧化焙烧制酸,焙砂酸浸除杂,酸浸渣造粒后还原焙烧,获得合格的金属化球团。采用非硫酸浮选方法,打破传统的弱酸性浮选。充分利用尾矿中的硫铁元素,硫铁的利用率超过90%,变废为宝,极大地降低浮选尾矿的排放量。试验推荐的工艺流程简单,技术指标高,各阶段获得的中间产品如硫铁精矿等可以作为合格产品进行销售,企业也可以有选择地生产硫酸或还原铁,具有较好的推广前景。

关键词:尾矿;硫铁矿;制酸渣;还原焙烧;金属化球团

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2014.02.015

中图分类号:TD989 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2014)02-0067-04

目前多数厂家对于浮选铜锌或其他含硫矿物的尾矿多数为弃之不用,硫含量较高的尾矿廉价卖给制酸厂家,由于尾矿中杂质含量高,硫精矿质量不纯,导致硫酸渣难以得到充分地应用。

我国化工企业每年排放硫酸渣近1000万t,除15%左右用于建材、冶金等行业外,其余均作为“三废”排放,侵占农田、污染江河湖海,同时还造成国家资源的巨大浪费。我国铁矿资源并不富裕,随着钢铁工业的发展,不断扩大对铁矿石的需求,进口矿石日益增多。一些中小型炼铁企业,由于原料铁矿石市场短缺,价格上涨,面临亏损,有的则处于停产和倒闭边缘。因此,如何利用和开发硫酸渣中的有价元素并处理其中的有害元素,是一项值得关注的问题^[1-6]。

硫酸渣主要存在以下特征:

(1)硫酸渣中含铁品位不一且波动大,即使是同一产地、同一制酸厂,由于操作条件和矿山资源的

分散,都不能保持含铁品位稳定,甚至品位是逐年降低的,这就为利用硫酸渣的持久性带来困难。

(2)硫酸渣中除铁外,尚有部分对钢铁品质有害的元素。这些有害元素随矿山采选技术的进步已大为减少,但仍有一些有害元素,如铜等不能去除。

(3)硫酸渣的含硫量普遍比高炉冶炼要求的铁矿石高,这是冶炼合格生铁的最大障碍。以FeS、FeS₂形态存在的硫经沸腾焙烧炉已烧去其大部分,而以硫酸盐形态存在的硫却大部分保留下来。因此,在选矿、造块和冶炼过程中要考虑强化脱硫问题。

(4)粒度不均、堆比重小。粒度过细的硫酸渣直接焙烧必然影响料层透气性,恶化烧结进程,直至无法烧结;粒度太粗难则于成球,必须再次研磨,成本增加。因而直接利用硫酸渣往往带有局限性。

本试验针对浮选铜锌尾矿,采用非硫酸方法浮选得到高品位的硫铁精矿,硫铁精矿经焙烧-酸浸-

收稿日期:2013-09-29;改回日期:2013-10-28

作者简介:李黎婷(1978-),女,高级工程师,主要从事冶金加工技术工作。

还原焙烧后,可获得合格的金属化球团。

1 试验样品

样品来源于新疆某一选铜厂的浮选铜和锌之后的尾矿,铜、锌、硫和铁含量分别为 0.34%、0.12%、39.6% 和 35.7%,二氧化硅含量高达 31.33%,尾矿中的硫和铁偏低。由于该样品系浮选尾矿,粒度较细,-0.075mm 83.6%。黄铁矿总体解离度平均 94.39%。

2 研究方法

2.1 仪器设备

试验所使用的主要设备有 XFD-1.5L 浮选机、自制造球机、SX2-12-10 箱式电阻炉、JJ-3 恒温电动搅拌器搅拌和 HDM-500 调温恒温电热套等。

2.2 工艺路线

试验所采用的基础工艺流程见图 1。浮选铜锌尾矿经过浮选富集得到硫铁精矿,硫铁精矿氧化焙烧,烟气制酸,焙烧渣经酸浸除杂,得到铁精矿,铁精矿经过还原焙烧获得金属化球团。中间的硫铁精矿和铁精矿均为合格产品,可以作为下一步工艺的原料,也可直接销售。

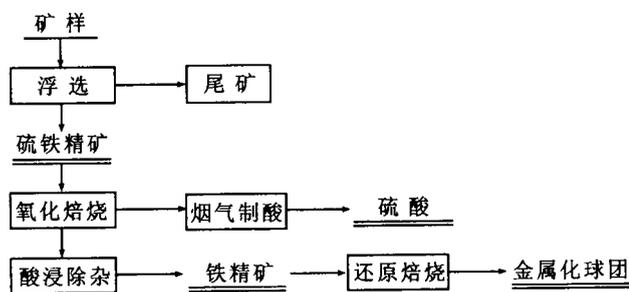


图 1 浮选铜锌尾矿综合回收利用工艺流程

Fig. 1 Technical process of comprehensive utilization of Cu and Zn tailings

3 试验结果与讨论

3.1 尾矿浮选试验

3.1.1 硫酸亚铁用量试验

采用石灰乳调碱矿浆 pH 值,试验矿浆浓度为

33%,硫酸亚铁用量试验结果见图 2。从试验结果可知,硫酸亚铁的加入使矿浆的 pH 值下降,同时随着硫酸亚铁用量的增加,粗选硫铁精矿的回收率逐渐增加,但当用量超过 1500g/t 时,增加趋缓,因此,确定粗选硫酸亚铁的用量为 1500g/t。

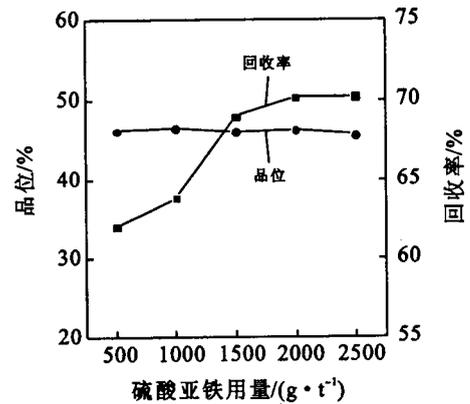


图 2 硫酸亚铁用量结果

Fig. 2 Results of dosage of ferrous sulfate

3.1.2 丁黄药用量试验

丁黄药用量试验结果见图 3。由图 3 可知,随着丁黄药用量的增加,粗选硫铁精矿的回收率逐渐增加,当用量超过 100g/t 时,回收率反而出现了下降,因此,确定粗选丁黄药的用量为 100g/t。

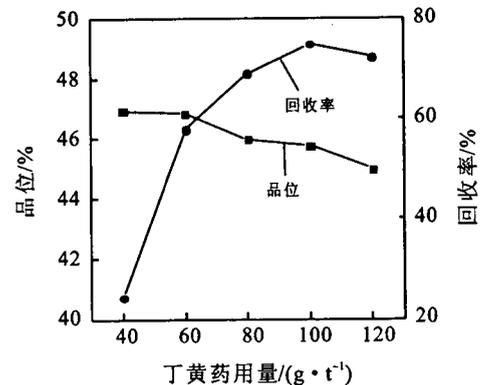


图 3 丁基黄药用量结果

Fig. 3 Results of dosage of butyl xanthate

3.1.3 BK201 用量试验

BK201 用量试验结果见图 4。由图 4 可知,随着 BK201 用量的增加,粗选硫铁精矿的回收率逐渐增加,当用量超过 75g/t 时,硫回收率的增加趋势趋

缓,因此,综合考虑确定粗选 BK201 的用量为 90g/t。

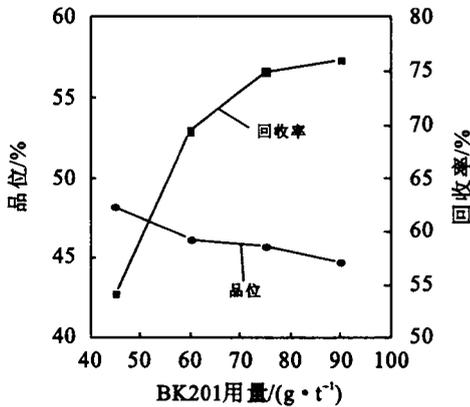


图4 BK201 用量试验结果

Fig. 4 Test results of dosage of BK201

3.1.4 闭路试验

在条件试验的基础上进行了闭路试验,采用一粗一扫三精,中矿集中返回粗选的选矿工艺流程。最终闭路试验结果见表1,闭路试验精矿多元素分析结果见表2。

表1 闭路流程试验结果

Table 1 Results of closed-circuit test

产品名称	产率/%	品位/%		回收率/%	
		S	Fe	S	Fe
硫铁精矿	50.98	49.03	42.26	85.48	80.82
尾矿	49.02	8.66	10.43	14.52	19.18
给矿	100.00	29.24	26.66	100.00	100.00

表2 闭路流程试验精矿多元素分析/%

Table 2 Multi-elements analysis of concentrate of closed-circuit test

S	Fe	Cu	Zn	Pb	As
49.03	42.26	0.17	0.08	0.02	0.12
Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Au*	Ag*	合计
0.50	4.85	0.92	0.18	5.15	97.95

* 单位 g/t。

采用硫酸亚铁活化,在碱性条件下一粗一扫三精、中矿集中返回,可获得硫品位 49.03%、铁品位 42.26%、硫回收率 85.48%、铁回收率 80.82% 的优质硫铁精矿。

3.2 硫铁精矿氧化焙烧试验

3.2.1 焙烧温度试验

焙烧温度从 650 ~ 900℃ 时,脱硫率均可达到 99% 以上。当焙烧温度在 800℃ 时,硫的脱除率达到 99.78%,焙砂含硫小于 0.2%。850℃ 焙烧时,出现烧结现象。因此,焙烧温度选择 800℃ 为宜。

3.2.2 焙烧时间试验

硫铁精矿在 800℃ 下,分别焙烧 0.5h、1h、1.5h、2.5h、3.5h,焙烧时间从在 0.5h 以上,焙砂中的硫含量均降到 0.2% 以下,硫的脱除率均超过 99.75%。可以预见,工业生产采用沸腾炉焙烧,能获得较好的脱硫效果。为了保证后续酸浸试验得到稳定的试验样品,在制备焙砂时候选用的焙烧时间为 1.5h。

3.3 焙砂酸浸试验

硫铁精矿在 800℃ 温度恒温焙烧 1.5h,取焙砂化验,总 Fe66.87%,总硫 0.16%,铜 0.29%,SiO₂ 1.93%,参考铁精粉质量控制标准,焙砂中铁含量基本符合还原铁的要求,但铜含量超过 0.2%,需要进一步酸浸除杂处理。

对焙砂开展硫酸浓度、酸浸温度、浸出时间等条件试验。在液固比 3 : 1,硫酸浓度 40g/L,浸出温度 80℃,浸出时间 3.5h,机械搅拌浸出,可以将焙砂中铜含量降至 0.2% 以下,铁含量提高到 68.20% 以上,使得酸浸渣中铜和铁的含量满足金属化球团的要求。

3.4 还原焙烧

以焙砂酸浸渣为原料,进行造球和还原焙烧试验,选择加入适量的膨润土作为粘结剂。煤矿质量比 1.5,600℃ 入炉,1100℃ 还原焙烧,还原时间为 2h。

通过还原焙烧,获得产量约 67.8%,金属铁 87.62%,总铁 93.12% 的金属化球团,金属化率为 94.09%。球团的元素分析见表 3。

对比直接还原铁标准,焙砂酸浸后经过造粒还原焙烧,得到的产品的金属化球团已符合还原铁的标准。

表3 球团化学多元素分析/%

Table 3 multi-elements analysis of pellets

MFe	TFe	TS	Cu	P	SiO ₂	Al ₂ O ₃
87.62	93.12	0.015	0.13	未检出	4.08	0.60

4 结 论

(1)浮选铜锌尾矿在弱碱性条件下采用一粗一扫三精、中矿集中返回流程,可获得硫品位 49.03%、铁品位 42.26%、硫回收率 85.48%、铁回收率 80.82% 的优质的硫铁精矿。

(2)硫铁精矿通过氧化焙烧可获得硫品位低于 0.2% 的焙砂,焙砂中铜经过酸浸除杂,可以满足金属化球团对铜杂质含量的要求。

(3)酸浸渣加膨润土造球,球团在 1100℃、煤碳比 1.5 时,还原 120min,所得到的直接还原铁 TFe 品位可达到 93.12%、金属化率 94.09%。且 S、P、SiO₂ 等杂质含量也都符合合格还原铁标准。

(4)试验推荐的工艺流程简单,技术指标高,各阶段获得的中间产品如硫铁精矿等可以作为合格产品进行销售,企业也可以有选择地生产硫酸或还原铁,具有较好的推广前景。

参考文献

[1]胡永平,张德海.从黄铁矿烧渣中回收铁的新工艺[J].化工矿山技术,1995,22-25.
 [2]江丽蓉.黄铁矿烧渣的综合利用研究[J].绵阳经济技术高等专科学校学报,200219(4):21-22.
 [3]王雪松,张德海,任允美.黄铁矿烧渣的特性及其利用[J].环境工程,1999,17(1).
 [4]张东元,王永生.黄铁矿烧渣配制自熔性铁精矿的研究和生产实践[J].江苏冶金,1993(3):27-30
 [5]王广林.黄铁矿烧渣重选法制铁精矿[J].硫酸工业,1995(1):50-52.
 [6]李捷.黄铁矿制酸烧渣冶金提纯试验研究[J].湖南有色金属,2007,23(2):37-39.

Study on Comprehensive Utilization of Cu-Zn Tailings

Li Liting, Xiong Ming

(Xiamen Zijin Mining Technology Co., Ltd., Xiamen, Fujian, China)

Abstract: In light of properties of Cu-Zn tailings, the comprehensive technology of flotation concentration-oxidizing roasting for acid-making-impurity removal by acid leaching-reduction roasting was adopted. High-quality sulfur-iron was produced by non-sulfuric acid method, then acid-making was carried on by oxidizing roasting, impurities were removed by acid leaching and the acid leaching residue after granulation was reduced and roasted. As a result, the qualified pellets were produced, which makes place of the conventional sulfuric acid flotation. The elements of sulfur and iron in the tailings were made use of more than 90%, which turn waste into treasure and greatly reduce the emissions of flotation tailings. The developed technical process is relatively simple, the index of technology is relatively high and the intermediate products such as sulfur-iron concentrate produced in different stages could be sold. The enterprises can also selectively produce sulfuric acid or reduction of iron, which has good prospect.

Keywords: Tailings; Pyrite; Acid-making slag; Reduction roasting; Metallized pellets

